

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 25 May 2000 (25.05.00)	
International application No.: PCT/EP99/07961	Applicant's or agent's file reference: 99 0956
International filing date: 20 October 1999 (20.10.99)	Priority date: 12 November 1998 (12.11.98)
Applicant: SCHMIDT, Ferdinand et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
31 March 2000 (31.03.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Applicant's or agent's file reference 99 0956	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/07961	International filing date (day/month/year) 20 October 1999 (20.10.99)	Priority date (day/month/year) 12 November 1998 (12.11.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 2/02		
Applicant HILLE & MÜLLER GMBH & CO.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 1 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 31 March 2000 (31.03.00)	Date of completion of this report 25 January 2001 (25.01.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/07961

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-9, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-7,9-11,15,16, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 8,12-14, filed with the letter of 17 November 2000 (17.11.2000),
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/07961

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1) Reference is made to the following documents:

D1: EP-A-0 725 453 (TOYO KOHAN CO LTD) 7 August 1996
(1996-08-07)

D2: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 012, No. 162,
(E-609), 17 May 1988 (1988-05-17) &
JP-A-62 274 568 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD), 28 November 1987 (1987-11-28)

D3: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 1996, No. 05,
31 May 1996 (1996-05-31) & JP-A-08 017 406
(MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 19 January
1996 (1996-01-19).

2) The present invention is based on the observation that the longevity and therefore the quality of batteries is diminished as a result of an increased contact resistance between an electrode and a filling of a battery.

The solution to this problem proposed by the invention with relation to the battery sheath is specified in Claim 1. This solution is characterised in that electroconductive particles such as elementary carbon, graphite or carbon black,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

or, for example, titanium disulphide, tantalum disulphide or molybdenum silicide, or mixtures thereof are incorporated in a dispersed form in the coating galvanically produced on the inner side and comprising Ni, Co, Fe, Sn, In, Pd, Bi and/or alloys thereof. Accordingly, the method in Claim 4 is characterised in that a coating comprising Ni, Co, Fe, Sn, In, Pd, Bi and/or alloys thereof is applied to at least one side in a galvanic bath, said bath containing electroconductive particles as a further constituent. None of citations D1 to D3 discloses a battery sheath, the inner side of which has a galvanically produced coating in which electroconductive particles are incorporated in a dispersed form. The subject matter of Claims 1 and 4 is therefore novel and inventive in relation to documents D1 to D3.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

International Preliminary Examination Report - Supplement
International Reference Number: PCT/EP99/07961

1) Please refer to the following documents:

D1: EP 0 725 453 A (TOYO KOHAN CO LTD), August 7, 1996 (1996-08-07)

D2: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, No. 162 (E-609), May 17, 1988 (1988-05-17) & JP 62 27456B A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), November 28, 1987 (1987-11-28)

D3: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 1996, No. 05, May 31, 1996 (1996-05-31) & JP 08 017406 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), January 19, 1996 (1996-01-19)

2) Regarding Point V:

2.1) The basis of the present invention is an observation that an increased contact resistance between an electrode and the battery filling reduces the life span and, therefore, the quality of the battery.

The solution of these tasks regarding the battery shell in accordance with the present invention is indicated in claim 1. This solution is characterized in that electrically conductive particles such as elementary carbon, graphite, carbon black, or ,e.g., titanium disulfide, tantalum disulfide, molybdenum-silicium or a mixture of these substances are imbedded, in a dispersed form, into the inner side of the coating that is manufactured by electro-plating and contains Ni, Co, Fe, Sn, In, Pd, Bi and/or their alloys. Accordingly, the procedure of claim 4 is characterized in that, in a plating electrolyte tank, a coating consisting of Ni, Co, Fe, Sn, In, Pd, Bi and/or their alloys is applied to at least one side, where the plating electrolyte tank contains electrically conductive particles as another component. None of the citations D1 to D3 discloses a battery shell, whose inner side contains an electrolytically manufactured coating with imbedded electrically conductive particles in a dispersed form. Therefore, the subject of claims 1 and 4 is, in relation to documents D1 to D3, new and inventive.

09/831583

JC08 Rec'd PCT/PTO 10 MAY 2001

EP 009907961

PCT/EP99/07961

Hille & Müller GmbH & Co. et al.

Modified patent claims 8, 12 to 14

8. A procedure according to one of claims 4 to 6 characterized in that a steady flow is created in the plating electrolyte tank during the plating process.
12. A procedure according to one of claims 4 to 11 characterized in that the plating electrolyte contains substances that produce hard, brittle layers (the so-called brighteners).
13. A procedure according to one of claims 4 to 12 characterized in that the plating electrolyte contains brighteners or pore-sealing substances.
14. A procedure according to one of claims 4 to 13 characterized in that the electrolytic deposition occurs in several stages, and that, in at least one of these stages, the electrolyte contains elementary carbon.

MODIFIED SHEET

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:

STENGER, WATZKE & RING
Kaiser-Friedrich-Ring 70
40547 Düsseldorf
ALLEMAGNE

Stenger, Watzke & Ring

26. Jan. 2001
ex

PCT

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNGSBERICHTS

(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum
(Tag/Monat/Jahr)

25.01.2001

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts
99 0956

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP99/07961

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)
20/10/1999

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
12/11/1998

Anmelder

HILLE & MÜLLER GMBH & CO. et al.

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt
D-80298 München
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Koutsoftas, P

Tel. +49 89 2399-7273



THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 99 0956	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07961	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/10/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 12/11/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK H01M2/02		
Anmelder HILLE & MÜLLER GMBH & CO. et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
- Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 31/03/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 25.01.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Fortunati, T Tel. Nr. +49 89 2399 8561 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07961

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-9 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-7,9-11,15,16 ursprüngliche Fassung

8,12-14 eingegangen am 18/11/2000 mit Schreiben vom 17/11/2000

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07961

☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-16
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-16
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-16
	Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 1) Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: EP 0 725 453 A (TOYO KOHAN CO LTD) 7. August 1996 (1996-08-07)

D2: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 162 (E-609), 17. Mai 1988 (1988-05-17) & JP 62 274568 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 28. November 1987 (1987-11-28)

D3 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 05, 31. Mai 1996 (1996-05-31) & JP 08 017406 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 19. Januar 1996 (1996-01-19)

- 2) Was den Punkt V angeht:

- 2.1) Der vorliegenden Erfindung liegt die Beobachtung zugrunde, daß sich aufgrund eines erhöhten Kontaktwiderstandes zwischen einer Elektrode und einer Füllung einer Batterie die Lebensdauer und damit die Qualität von Batterien verschlechtert.

Die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgaben bezüglich der Batteriehülse ist in Anspruch 1 angegeben. Diese Lösung zeichnet sich dadurch aus, daß in den auf der Innenseite galvanisch hergestellten Überzug enthaltend Ni, Co, Fe, Sn, In, Pd, Bi und/oder deren Legierungen in disperser Form elektrisch leitfähige Partikel wie z.B. elementarer Kohlenstoff, Graphit oder Ruß oder z.B. Titandisulfid, Tantaldisulfid oder Molybdänsilicid oder Mischungen aus diesen eingelagert sind. Entsprechend zeichnet sich das Verfahren vom Anspruch 4 dadurch aus, daß in einem galvanischen Bad zumindest auf einer Seite ein Überzug aus Ni, Co, Fe, Sn, In, Pd, Bi und/oder deren Legierungen eingebracht wird, wobei das galvanische Bad als weiteren Bestandteil elektrisch leitfähige Partikel enthält. Keine der Entgegenhaltungen D1 bis D3 offenbart eine Batteriehülse, deren

Innenseite einen galvanisch hergestellten Überzug aufweist, in dem in disperser Form elektrisch leitfähige Partikel eingelagert sind. Deshalb ist der Gegenstand der Ansprüche 1 und 4 neu und erfinderisch den Dokumenten D1 bis D3 gegenüber.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT/EP99/07961
Hille & Müller GmbH & Co. et al.

Geänderte Patentansprüche 8, 12 bis 14

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in dem galvanischen Bad während des Galvanisierungsprozesses eine gleichmäßige Strömung erzeugt wird.
 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das galvanische Bad Substanzen enthält, die zu harten, spröden Schichten führen (sog. Glanzbildner).
 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das galvanische Bad Glanzmittel oder porenvermeidende Mittel enthält.
 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Abscheidung in mehreren Stufen erfolgt, und in mindestens einer dieser Stufen das galvanische Bad elementaren Kohlenstoff enthält.
-

CH/ES/ki

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : H01M 2/02		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/30188 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Mai 2000 (25.05.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07961 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Oktober 1999 (20.10.99) (30) Prioritätsdaten: 198 52 202.9 12. November 1998 (12.11.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HILLE & MÜLLER GMBH & CO. [DE/DE]; Am Trippelsberg 48, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Ferdinand [DE/DE]; Kammersrathsfeldstrasse 56, D-40593 Düsseldorf (DE). SCHENCK, Anette [DE/DE]; Liebigstrasse 23, D-40479 Düsseldorf (DE). MONSCHEUER, Beate [DE/DE]; Kantstrasse 7A, D-40789 Monheim (DE). KOSSLERS, Helmut [DE/DE]; Kirchstrasse 12, D-41366 Schwalmthal (DE). FERENCZY, Nikolaus [DE/DE]; Paul-Klee-Strasse 28, D-47781 Haan (DE). BORISCH, Annette [DE/DE]; Charlottenstrasse 33, D-42105 Wuppertal (DE). OLBERDING, Werner [DE/DE]; Am Feldgen 32, D-42553 Velbert (DE). (74) Anwalt: STENGER, WATZKE & RING; Kaiser-Friedrich-Ring 70, D-40547 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RU, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: BATTERY SHEATH MADE OF A FORMED COLD-ROLLED SHEET AND METHOD FOR PRODUCING BATTERY SHEATHS (54) Bezeichnung: BATTERIEHÜLSE AUS UMGEGFORMTEM, KALTGEWALZTEM BLECH SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BATTERIEHÜLSEN (57) Abstract <p>The invention relates to a battery sheath made of a cold-rolled sheet which has been submitted to a forming process, as well as to a method for producing battery sheaths. According to said method, a coating composed of Ni, Co, Fe, Sn, In, Pd, Bi or alloys thereof is applied onto at least one side of a cold-rolled narrow strip in an electroplating bath, e.g. in a Watts bath. Said electroplating bath also contains electrically conducting particles, for instance carbon, soot, graphite, TiS₂, TaS₂, MoSi₂. Said particles are deposited onto the starting material at the same time as Ni, Co, Fe, Sn, In, Pd, Bi or alloys thereof, during the plating process. The sheet side exhibiting the electroplating layer containing, e.g., carbon, is preferably located inside during the forming process carried out for producing the battery sheath. Batteries provided with sheaths produced in this manner exhibit, compared to known batteries, a lesser increase in their intrinsic resistance, even in case of prolonged storage.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Es wird eine Batteriehülse aus umgeformtem und kaltgewalztem Blech sowie ein Verfahren zur Herstellung der Batteriehülse vorgeschlagen. Bei dem Verfahren wird kaltgewalztes Band in einem galvanischen Bad, z.B. einem Watt'schen Bad, zumindest auf einer Seite mit einem Überzug aus Ni, Co, Fe, Sn, In, Pd, Bi oder deren Legierungen versehen. Als weiteren Bestandteil enthält das galvanische Bad elektrisch leitfähige Partikel wie Kohlenstoff, Ruß, Graphit, TiS₂, TaS₂, MoSi₂. Diese werden bei der Galvanisierung gemeinsam mit dem Ni, Co, Fe, Sn, In, Pd, Bi bzw. deren Legierungen auf dem Ausgangsmaterial abgeschieden. Die die z.B. kohlenstoffhaltige galvanische Schicht aufweisende Seite des Bleches liegt bei dessen Umformung zu einer Batteriehülse vorzugsweise innen. Batterien mit solcher Art hergestellten Batteriehülsen weisen durch eine im Vergleich zu bekannten Batterien geringere Erhöhung des inneren Widerstandes auch bei langer Lagerung aus.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Batteriehülse aus umgeformtem, kaltgewalztem Blech sowie Verfahren zur Herstellung von Batteriehülsen

Die Erfindung betrifft zunächst eine Batteriehülse aus umgeformtem, kaltgewalztem Blech, die zumindest auf ihrer Innenseite mit einem galvanisch hergestellten Überzug enthaltend Ni, Co, Fe, Sn, In, Pd, Bi und/oder deren Legierungen versehen ist.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Bandmaterial für Batteriehülsen, bei dem kaltgewalztes Blech in einem galvanischen Bad mit einem Überzug versehen wird.

Die Qualität von Batterien bestimmt sich u. a. danach, wie lange die garantierte Nennspannung und Kapazität gehalten werden kann. Je höher der innere Widerstand der Batterie ist, desto geringer ist die Spannung der Batterie in belastetem Zustand. Ein weiteres wichtiges Merkmal für die Güte einer Batterie ist deren Verhalten bei längerer Lagerung. Eine lange Lagerung führt zu einem Ansteigen des inneren Widerstandes der Batterie. Dabei hängen der innere Widerstand sowie dessen Zunahme bei langer Lagerung von mehreren Faktoren ab: Bei der Herstellung der Batterie ist der Kontakt zwischen der z. B. aus vernickeltem Stahlblech bestehenden Elektrode und der Füllung der Batterie, die aus EMD-Mangandioxid, Graphit und Kaliumhydroxidelektrolyt besteht, oft nicht ausreichend. Für die Erhöhung des inneren Widerstandes der Batterie ist ferner ausschlaggebend, daß sich während der Lagerung auf der Nickeloberfläche eine Oxid-/Hydroxidschicht bildet, die gleichsam wie eine Trennschicht den innigen Kontakt mit der Füllmasse verhindert. Diese Erscheinung kann bereits bei neu hergestellten Batterien entstehen, wenn die auf der Innenseite mit der Nickelschicht versehenen Batteriehülsen oxidiert sind.

Um diesen Nachteilen zu begegnen, sind bereits verschiedene Maßnahmen bei der Herstellung von Batterien ergriffen worden. So ist es bekannt, die Batteriehülse axial einzukerben, um beim Füllen der Batterie an dieser Einkerbung einen höheren radial Druck auszuüben und so den Kontakt zu der Batteriehülse zu verbessern. Auf diese Weise kann jedoch keine gleichmäßige Herabsetzung

des Widerstandes bewirkt werden. Ferner ist bekannt, ein Graphitpulver auf die Innenseite der Batteriehülse aufzubringen, um dort den inneren Widerstand der Batterie nach der Füllung zu verringern. Eine solche Methode ist aufwendig und damit teuer.

Aus der WO 98/18170 ist es bekannt, bei der Herstellung von Elektroden für Batterien die Elektroden zu beschichten, indem diese mit einem Lack überzogen werden. Der Lack enthält elektrodenaktives Material, Bindemittel, Lösungsmittel und Säure. Nachdem eine Seite der Elektrode auf diese Weise beschichtet wurde, wird die so hergestellte Schicht zunächst getrocknet, bevor eine entsprechende Beschichtung der anderen Seite der Elektrode erfolgt.

Aus der japanischen Veröffentlichung JP-A H 9-171802 ist die Herstellung einer Batteriehülse bekannt, bei der deren Innenseite mit einer organischen Beschichtung versehen wird, und durch anschließendes Erhitzen eine Karbonisierung der beschichteten Fläche eintritt. Die beschichtete Fläche kann ferner weitere Schichten aus metallischem Chrom oder Chromhydroxid aufweisen.

Der Erfindung liegt die **A u f g a b e** zugrunde, eine Batteriehülse zur Herstellung von Batterien zu schaffen, die sich bei langer Lagerung durch eine im Vergleich zu bekannten Batterien geringere Erhöhung des inneren Widerstandes auszeichnet. Desweiteren soll ein Verfahren zur Herstellung von Bandmaterial für die Herstellung von derartigen Batteriehülsen entwickelt werden.

Hierzu wird bei einer Batteriehülse der eingangs genannten Art vorgeschlagen, daß zur Verringerung des inneren Widerstandes der späteren Batterie in den galvanischen Überzug in disperser Form elektrisch leitfähige Partikel wie z. B. elementarer Kohlenstoff als feiner Kohlenstoff, Graphit oder Ruß oder z. B. Titandisulfid, Tantaldisulfid oder Molybdänsilicid oder Mischungen aus diesen eingelagert sind.

Bei Verwendung von Kohlenstoff beträgt der Kohlenstoffgehalt des galvanischen Überzuges 0,7% bis 15%. Die Dicke des galvanischen Überzuges beträgt vorzugsweise 0,2 µm bis 8 µm auf einer Seite oder auf beiden Seiten des zu der Batteriehülse verarbeiteten Bandmaterials.

Hinsichtlich des zur Herstellung von Bandmaterial für eine solche Batteriehülse geeigneten Verfahrens wird vorgeschlagen, das als Ausgangsmaterial verwendete, kaltgewalzte Blech mit einer Dicke von 0,1 bis 1 mm in einem galvanischen Bad zumindest auf einer Seite mit einem Überzug aus Ni, Co, Fe, Sn, In, Pd, Bi und/oder deren Legierungen zu versehen, wobei das galvanische Bad als weiteren Bestandteil elektrisch leitfähige Partikel wie z. B. elementaren Kohlenstoff, als feiner Kohlenstoff, Graphit oder Ruß oder z. B. Titandisulfid, Tantaldisulfid oder Molybdänsilicid enthält, wobei dieser Bestandteil/diese Bestandteile bei der Galvanisierung gemeinsam mit dem Ni, Co, Fe, Sn, In, Pd, Bi bzw. deren Legierungen auf dem Ausgangsmaterial abgeschieden wird/werden.

Vorzugsweise liegt die die mit den elektrisch leitfähigen Bestandteilen versehene galvanische Schicht aufweisende Seite des Bleches bei dessen Umformung zu einer Batteriehülse innen.

Batterien, bei denen die nach einem solchen Verfahren hergestellten Batteriehülsen eingesetzt werden, zeichnen sich im Vergleich zu bekannten Batterien durch eine geringere Erhöhung des inneren Widerstandes bei längerer Lagerung aus. Ferner kann auch der anfängliche innere Widerstand selbst von Batterien, die aus Batteriehülsen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt sind, wesentlich niedriger sein, als dies bei herkömmlichen Batteriehülsen der Fall ist, die z. B. aus nur vernickeltem Stahlband hergestellt sind.

Die genannten Vorteile bezüglich des inneren Widerstandes der Batterie werden insbesondere bei Überzügen aus Kombinationen der Elemente Nickel, Kobalt und Graphit erzielt. Jedoch haben sich auch abgeschiedene Schichten unter Verwendung von Eisen, Zinn, Indium, Palladium und Wismut bzw. aus Legierungen der genannten Elemente als geeignet für den Überzug von Batteriehülsen erwiesen.

Bei Verwendung in dem galvanischen Bad suspendierten Kohlenstoffs kommen in erster Linie feinverteilte elektrisch leitfähige Partikel aus elementarem Kohlenstoff (Graphit oder Ruß) in Betracht. Vorzugsweise beträgt die Partikelgröße 0,5 bis 15 µm.

Zur Erzielung der angestrebten Einlagerung des Kohlenstoffs in disperser Form in dem galvanischen Überzug wird mit einer Ausgestaltung des Verfahrens vorgeschlagen, daß in dem galvanischen Bad während des Galvanisierungsprozesses eine gleichmäßige Strömung erzeugt wird. Vorzugsweise wird zur Erzielung der gleichmäßigen Strömung das galvanische Bad gleichmäßig umgewälzt. Als besonders geeignet hat sich eine erzwungene Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyts von 6 bis 10 m/s herausgestellt.

Mit einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens wird vorgeschlagen, daß das galvanische Bad suspensionsstabilisierende und/oder koagulationsmindernde Substanzen enthält, um so eine gleichmäßige Verteilung der elektrisch leitfähigen Partikel ohne örtliche oder zeitliche Konzentrationen zu erzielen.

Vorteilhaft kann es auch sein, das galvanische Bad mit solchen stabilisierenden und/oder koagulationsmindernden Substanzen zu versehen, die, wie dies z. B. bei sogenannten Glanzbildnern der Fall ist, zu harten spröden Schichten führen. Ferner können die zugefügten Substanzen auch als Glanzmittel oder porenvermindernde Mittel wirken.

Bei einer Ausgestaltung des Verfahrens erfolgt die galvanische Abscheidung in mehreren Stufen, wobei in mindestens einer dieser Stufen das galvanische Bad den elementaren Kohlenstoff enthält. Vorzugsweise wird das Material zwischen den galvanischen Behandlungsstufen gegläht. Desweiteren ist es möglich, eine thermische Behandlung auch abschließend durchzuführen, d. h. nach dem Abschluß der ein- oder mehrstufigen Abscheidung. Die thermische Glühbehandlung erfolgt in einer inneren Schutzgasatmosphäre mit einer von der verwendeten Stahlgüte abhängigen Temperatur im Bereich von 550° C bis 920° C. Die Glühbehandlung führt zur Rekristallisation des Substrates und zur Diffusion des abgeschiedenen Nickel/Kobalt/Eisen/Zinn/Indium/Palladium/Wismut in das Grundmaterial hinein. Dies führt - neben der eigentlichen Rekristallisation des Substrats zur Ermöglichung einer späteren Umformung - auch zu einer guten Haftung der Veredelungsschicht auf dem Grundmaterial bei der Umformung und ferner zu guten Korrosionsschutzeigenschaften des Produkts.

Bei mehrstufiger Abscheidung, wobei zumindest in einer dieser Stufen das Elektrolytbad Kohlenstoff enthält, können diese Stufen unmittelbar nacheinander

angeordnet sein, so daß im on-line-Betrieb verschiedene Teilschichten hintereinander abgeschieden werden. Es ist aber ebenso möglich, zwischen den Galvanisierungsstufen eine thermische Behandlung durch Glühen des Materials einzuführen, um so die partielle Diffusion der abgeschiedenen Metallschicht in das Grundmaterial zu erzielen. Ferner ist es möglich, drei- oder mehrstufig zu arbeiten, wobei zwischen zwei oder mehr Galvanisierungen mit jeweils graphitfreien Elektrolyten eine Galvanisierungsstufe mit Kohlenstoff-Partikeln durchgeführt wird. Auch in diesem Fall kann zwischen den einzelnen Galvanisierungsstufen eine thermische Behandlung durch Glühen erfolgen.

Ausgangsmaterial bei der Herstellung der Batteriehülsen ist kaltgewalztes Band, welches in galvanisch nickelüberzogener Ausführung weite Verbreitung bei der Herstellung der Batteriehülsen gefunden hat. Erfindungsgemäß sind in dem galvanischen Bad nicht nur Ni, Co, Fe, Sn, In, Pd und/oder Bi enthalten, sondern feinverteilt befinden sich darin in Form einer Suspension auch leitfähige Partikel aus feinem Kohlenstoff, Graphit, Ruß, TaS_2 (Tantaldisulfid), TiS_2 (Titandisulfid) oder MoSi_2 (Molybdänsilicid). Bei der elektrolytischen Behandlung des kaltgewalzten Bleches nach vorherigem Entfetten, Spülen, Dekapieren, Spülen etc., bildet sich auf der Oberfläche eine gemeinsame Abscheidung sowohl der vorgenannten Elemente, als auch der leitfähigen Partikel. Zur Erzielung einer gleichmäßigen Beaufschlagung der beschichteten Flächen, und um den Zustand und die Zusammensetzung des Elektrolyten konstant zu halten, bestehen zwei unterschiedliche Methoden:

Bei der ersten Methode werden z. B. feinverteilte Kohlenstoffpartikel oder Graphit oder Ruß in einer Partikelgröße zwischen 0,5 und 15 μm im Elektrolyt, z. B. einem Watt'schen Nickелеlektrolyt, suspendiert und durch starke Bewegung des Elektrolytbades in der Schwebe gehalten. Zur Erzielung dieser Bewegung kann ein Rührwerk eingesetzt werden, oder es kann auf andere Weise eine erzwungene Strömung erzeugt werden. Bei der zweiten Methode wird zwar ebenfalls eine mechanische Bewegung des galvanischen Bades angewendet, jedoch werden in Ergänzung dem galvanischen Bad Zusätze zugegeben, die die Suspension gleichmäßig halten und die Ausflockung und Koagulation der Partikel verhindern.

Zweckmäßig ist es, die die elektrisch leitfähigen Partikel und insbesondere den Kohlenstoff enthaltende Metallschicht nur auf einer Seite des Stahlblechs aufzutragen, und zwar auf jener Seite, die später die Innenseite der gefertigten Batteriehülse bildet. Dies führt zu einem wirtschaftlichen Herstellungsprozeß, ferner läßt sich auf der Außenseite der Batteriehülse die gewohnte Oberfläche beibehalten. Jedoch kann es für spezielle Anwendungen vorteilhaft sein, daß sich auch eine kohlenstoffhaltige Metallschicht auf der Außenseite der Batteriehülse befindet. In diesem Zusammenhang können z. B. ein verringerter Kontaktwiderstand der Batteriehülse oder verbesserte tribologische Eigenschaften angestrebt sein. Die Formung der Batteriehülse erfolgt durch eines der an sich bekannten Verfahren durch Anwendung von mehrstufigen Abstreck- oder Tiefziehumformungen des erfindungsgemäß veredelten Bleches.

Kaltgewalztes Stahlband kann in einer speziell für die Bandveredelung ausgelegten Anlage z. B. wie folgt behandelt werden:

- elektrolytisches Entfetten mit hoher Stromdichte von 30 - 50 A/dm²
- Spülen
- Dekapieren in 3 - 5 %iger Schwefelsäure
- Spülen
- Vernickeln in einem Watts-Nickelbad mit folgender Zusammensetzung:
 - Nickel 50 - 80 g/l als Nickelsulfat
 - Chlorid 10 - 30 g/l als Nickelchlorid
 - Borsäure 35 - 45 g/l
 - Kohlenstoff 20 - 80 g/l, Partikelgröße 0,5 - 15 µm
 - pH-Wert 2,1 - 3,5
 - Temperatur 55 - 80°C
 - Stromdichte 5 - 20 A/dm²
- Bewegung vorwiegend laminar, teilweise turbulent
- Elektrolytströmung 6 - 10 m/s

Eine weitere Variante der galvanischen Veredelung besteht darin, daß suspensionsstabilisierende und koagulationsverhindernde Substanzen dem Bad zugegeben werden. Dies können z. B. Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Naphtalinsulfonsäure, weiterhin Ethylenglycol und Ethylenalkohol sein. In

diesem Fall kann die turbulente Bewegung etwas niedriger sein, eine Elektrolytströmung von 2 - 8 m/s hat sich als geeignet herausgestellt.

Die wie oben angegeben hergestellten Nickelschichten betragen 0,2 - 8 μm . Der Graphit (C)-Gehalt in der Nickelschicht beträgt 0,7 - 15 %.

Es wurde noch gefunden, daß vorteilhafterweise anstelle von Nickel in der C-Dispersionsschicht auch noch Kobalt, Eisen, Zinn, Indium, Palladium, Wismut und/oder deren Legierungen verwendet werden kann, wobei die Zusammensetzung des Kobaltbades einschließlich Graphit dem obengenannten Nickelbad entspricht.

Beispiel 1:

Bandmaterial aus Stahl mit einer Dicke von 0,2 - 0,45 mm wird in einem Nickelbad nach Entfetten, Spülen, Dekapieren, Spülen wie folgt vernickelt:

Nickelbadzusammensetzung:

Nickel	60 g/l als Nickelsulfat
Chlorid	30 g/l als Nickelchlorid
Borsäure	40 g/l
Graphit	40 g/l, Korngröße 1 - 8 μm
pH-Wert	2,3
Temperatur	60 °C
Stromdichte	15 A/dm ²
Bewegung	turbulent
Elektrolytströmung	6 - 10 m/s

Die so hergestellte Schicht enthält ca. 1,7 % Graphit

Beispiel 2:

Die Zusammensetzung des Nickelbades entspricht jener in Beispiel 1. Lediglich werden suspensionsstabilisierende Mittel und koagulationsverhindernde Substanz zugegeben. Die Bewegung ist mäßiger, die Elektrolytströmung beträgt nur ca. 4 m/s. Der Graphitgehalt der abgeschiedenen Nickelschicht beträgt 9,0 %.

Der Schichtaufbau, der nach Beispielen 1 und 2 hergestellt wird, kann folgende Zusammensetzung haben:

Die Gesamtschichtstärke von 0,2 - 2 μm wird mit Graphiteinlagerung hergestellt. Gemäß einer Variante hierzu kann zunächst eine Nickelschicht von 1,0 - 1,5 μm ohne Graphiteinlage hergestellt werden, nach dem Glühen und Dressieren wird eine zusätzliche Schicht von ca. 0,3 - 0,5 μm mit Graphiteinlagerung abgeschieden.

Beispiel 3:

Herstellung von Nickel-Kobalt mit Graphiteinlagerungen

Bei der Herstellung von Nickel-Kobalt-Überzügen mit Graphiteinlagerungen sind Stärke und Zusammensetzung des Bandmaterials identisch Beispiel 1. Die Vorbehandlung ist ebenfalls identisch. Zuerst wird Reinnickel aus dem Elektrolyt, wie in Beispiel 1 beschreiben, abgeschieden, ohne Graphiteinlagerung. Die zweite Schicht nach dem Glühen und Dressieren wird in einem Kobaltelektrolyt mit Graphiteinlage erzeugt.

Auch eine reine Kobaltbeschichtung mit Graphiteinlagerung ist möglich.

Beispiel 4:

Herstellung von Nickel-Eisen-Legierungen mit Kohlenstoffeinlagerungen (Graphit, Ruß)

Nach der bekannten Vorbehandlung (siehe Beispiel 1) wird die Bandoberfläche mit einem Elektrolyten der folgenden Zusammensetzung beschichtet:

Nickel	47 g/l als Nickelsulfat
Chlorid	15 g/l als Nickelchlorid
Eisen	1 - 4 g/l als Eisen(II)Sulfat
Borsäure	45 g/l
Graphit	40 g/l Korngröße 1-8 μm
pH-Wert	2,3
Temperatur	60° C

Stromdichte	2 - 12 A/dm ²
Fe-Gehalt im Niederschlag	4 - 55 % je nach Fe-Konzentration und Stromdichte

Beispiel 5:

Herstellung von Nickel-Zinn-Legierungen mit Kohlenstoffeinlagerungen (Graphit, Ruß)

Zinn	25 g/l als Zinnchlorid
Nickel	60 g/l als Nickelchlorid
Fluorid	30 g/l als Ammoniumbifluorid
Graphit	30 g/l Korngröße 1-8 µm
pH-Wert	4,5
Temperatur	60° C
Stromdichte	1 - 4 A/dm ²
Sn-Gehalt im Niederschlag	30 - 40 % je nach Stromdichte und Temperatur

Patentansprüche

1. Batteriehülse aus umgeformtem, kaltgewalztem Blech, die zumindest auf ihrer Innenseite mit einem galvanisch hergestellten Überzug enthaltend Ni, Co, Fe, Sn, In, Pd, Bi und/oder deren Legierungen versehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verringerung des inneren Widerstandes der späteren Batterie in den galvanischen Überzug in disperser Form elektrisch leitfähige Partikel wie z. B. elementarer Kohlenstoff als feiner Kohlenstoff, Graphit oder Ruß oder z. B. Titandisulfid, Tantaldisulfid oder Molybdänsilicid oder Mischungen aus diesen eingelagert sind.
2. Batteriehülse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoffgehalt des galvanischen Überzuges 0,7% bis 15% beträgt.
3. Batteriehülse nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke des galvanischen Überzuges 0,2 µm bis 8 µm auf einer Seite oder auf beiden Seiten beträgt.
4. Verfahren zur Herstellung von Bandmaterial für Batteriehülsen, bei dem kaltgewalztes Blech mit einer Dicke von 0,1 bis 1 mm in einem galvanischen Bad zumindest auf einer Seite mit einem Überzug aus Ni, Co, Fe, Sn, In, Pd, Bi und/oder deren Legierungen versehen wird, wobei das galvanische Bad als weiteren Bestandteil elektrisch leitfähige Partikel wie z. B. elementaren Kohlenstoff als feiner Kohlenstoff, Graphit oder Ruß oder z. B. Titandisulfid, Tantaldisulfid oder Molybdänsilicid enthält, wobei dieser Bestandteil/diese Bestandteile bei der Galvanisierung gemeinsam mit dem Ni, Co, Fe, Sn, In, Pd, Bi bzw. deren Legierungen auf dem Ausgangsmaterial abgeschieden wird/werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die die mit den elektrisch leitfähigen Bestandteilen versehene galvanische Schicht aufweisende Seite des Bleches bei dessen Umformung zu einer Batteriehülse innen liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 3 oder Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoff als in Partikeln feinverteilter Kohlenstoff, Graphit oder Ruß in dem galvanischen Bad suspendiert ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch eine Partikelgröße der Kohlenstoff-, Graphit- bzw. Rußpartikel von 0,5 µm bis 15 µm.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem galvanischen Bad während des Galvanisierungsprozesses eine gleichmäßige Strömung erzeugt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die gleichmäßige Strömung durch mechanisches Rühren, Umwälzen oder Fluten erzeugt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder Anspruch 9, gekennzeichnet durch eine erzwungene Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyts von 6 bis 10 m/s.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das galvanische Bad suspensionsstabilisierende und/oder koagulationsmindernde Substanzen enthält.
12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das galvanische Bad Substanzen enthält, die zu harten, spröden Schichten führen (sog. Glanzbildner).
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das galvanische Bad Glanzmittel oder porenvermeidende Mittel enthält.
14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Abscheidung in mehreren Stufen erfolgt, und in mindestens einer dieser Stufen das galvanische Bad elementaren Kohlenstoff enthält.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Material zwischen den galvanischen Behandlungsstufen thermisch behandelt oder gegläht wird.

16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Material nach Abschluß der galvanischen Behandlungsstufen thermisch behandelt, insbesondere geglüht wird.

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 99 0956	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/07961	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/10/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 12/11/1998
Anmelder HILLE & MÜLLER GMBH & CO. et al.		

Dieser Internationale Recherchenbericht wurde von der internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem internationalen Büro übermittelt.

Dieser Internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerisierter Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerisierter Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerisierter Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07961

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M2/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ³	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 725 453 A (TOYO KOHAN CO LTD) 7. August 1996 (1996-08-07) Ansprüche 1-16	1-16
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 162 (E-609), 17. Mai 1988 (1988-05-17) & JP 62 274568 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 28. November 1987 (1987-11-28) Zusammenfassung	1-16
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 05, 31. Mai 1996 (1996-05-31) & JP 08 017406 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 19. Januar 1996 (1996-01-19) Zusammenfassung	1-16

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

³ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Februar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Battistig, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07961

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0725453	A	07-08-1996	AU	690921 B	07-05-1998
			AU	7708894 A	08-05-1995
			JP	2877957 B	05-04-1999
			US	5993994 A	30-11-1999
			AU	712712 B	11-11-1999
			AU	5646198 A	21-05-1998
			CA	2174637 A	27-04-1995
			CN	1137332 A	04-12-1996
			WO	9511527 A	27-04-1995

JP 62274568	A	28-11-1987	KEINE		

JP 08017406	A	19-01-1996	KEINE		
